

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07149524 A**

(43) Date of publication of application: **13.06.95**

(51) Int. Cl

C01G 55/00

(21) Application number: **05299624**

(22) Date of filing: **30.11.93**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL MINING CO LTD**

(72) Inventor: **ISHIYAMA NAOKI**

(54) DENDRITIC PD FINE PARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce Pd fine particle having dendritic crystal form radially grown from a nucleus particle in high reproducibility by adding an ammoniacal aqueous solution of a palladium ammonium complex salt, etc., to an aqueous solution of hydrazine, etc., while controlling the pH, adding period, etc.

CONSTITUTION: A 1st solution consisting of an aqueous solution of hydrazine and/or a hydrazine compound is prepared and its pH is controlled to 9-12 with ammonia water. Separately, a 2nd solution consisting of an

ammoniacal aqueous solution of a palladium ammonium complex salt and a 3rd solution consisting of an aqueous solution of hydrazine and/or a hydrazine compound are prepared and adjusted to pH 9-12 with ammonia water. The 2nd solution and the 3rd solution are simultaneously poured at the same rate to the 1st solution under stirring while spending ≈ 10 min. In the above process, the molar amount of the hydrazine in the 1st solution is adjusted to 2-20 times mol of the Pd in the 2nd solution. The amount of the hydrazine in the 3rd solution is adjusted to 0.5-10mol based on 1mol of the Pd in the 2nd solution.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149524

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C O I G 55/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-299624

(22) 出願日 平成5年(1993)11月30日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 石山 直希

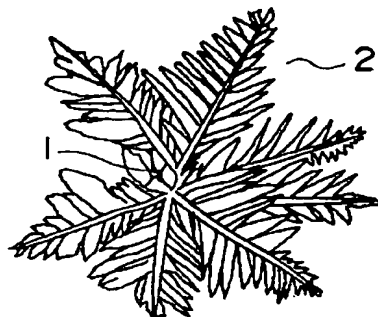
東京都青梅市末広町2-8-1

(54) 【発明の名称】 デンドライト状Pd微粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 デンドライト状のPd微粒子とその製造方法を提案する。

【構成】 核粒子を中心としてデンドライト状結晶が放射状に形成されているPd微粒子。ヒドラジン水溶液中にパラジウムアンモニウム溶液とヒドラジン水溶液を添加する際に、pH、添加時間、ヒドラジン：Pdモル比を限定して上記のPd微粒子を再現よく製造する方法。



1 μm

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 核粒子と放射状のデンドライト状結晶とから成ることを特徴とするデンドライト状 Pd 微粒子。

【請求項 2】 ヒドラジン及び／又はヒドラジン化合物の水溶液からなる第一溶液に、パラジウムアンモニウム錯体塩アンモニア水溶液からなる第二溶液とヒドラジン及び／又はヒドラジン化合物の水溶液からなる第三溶液を同時に同量添加混合してパラジウム微粒子を製造する方法において、第一溶液、第二溶液、第三溶液の pH をアンモニア水で 9 ～ 12 に調節し、且つ、第二溶液、第三溶液を添加する時間を 10 分以上とし、且つ、第一溶液中のヒドラジンモル量を、第二溶液中の Pd モル量の 2 ～ 20 倍とし、且つ、第三溶液中のヒドラジンモル量を第二溶液中の Pd モル量の 0.5 ～ 10 倍とすることを特徴とするデンドライト状 Pd 微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性ペースト原料、触媒等に用いられるデンドライト状 Pd 微粒子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】Pd 粉末の製造法は種々の方法が知られているが、特に Pd 塩水溶液に還元剤水溶液を作用させて Pd 粉末を得る湿式還元法は反応装置の簡便さから広く用いられている。例えば特開平 3-277706 号公報にテトラアンミン Pd (II) 塩とヒドラジン化合物水溶液との組合せが、特開平 1-225708 号公報には硝酸パラジウム水溶液と L-アスコルビン酸塩類水溶液との組合せが開示されている。しかしながら従来の方法で作られた Pd 粉末は球状、粒状、またはその凝集体であり、本願の様な核粒子から放射状にデンドライト状結晶が形成されたことを特徴とするデンドライト状の Pd 微粒子を得ることが困難であった。デンドライト状 Pd はその形態を利用し電極用導電ペースト、触媒等への利用が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決するためになされたものであり、粒径が 4 μm 前後のデンドライト状の Pd 粉末およびその製造方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本願のデンドライト状 Pd 微粒子は、核粒子と放射状のデンドライト状結晶とから成る点に特徴がある。

【0005】又、本願のデンドライト状 Pd 微粒子の製造方法は、ヒドラジン及び／又はヒドラジン化合物の水溶液からなる第一溶液に、パラジウムアンモニウム錯体塩アンモニア水溶液からなる第二溶液とヒドラジン及び／又はヒドラジン化合物の水溶液からなる第三溶液を同時に同量添加混合してパラジウム微粒子を製造する方法

において、第一溶液、第二溶液、第三溶液の pH をアンモニア水で 9 ～ 12 に調節し、且つ、第二溶液、第三溶液を添加する時間を 10 分以上とし、且つ、第一溶液中のヒドラジンモル量を、第二溶液中の Pd モル量の 2 ～ 20 倍とし、且つ、第三溶液中のヒドラジンモル量を第二溶液中の Pd モル量の 0.5 ～ 10 倍とする点に特徴がある。

【0006】

【作用】本発明では還元剤としてヒドラジン化合物を使用する。ヒドラジン化合物としてはヒドラジーン水和物、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン等が挙げられるが取扱いの容易さや還元剤コストの面からヒドラジーン水和物を用いることが好ましい。これらの還元剤に純水を加えて水溶液とし、これにアンモニア水を添加し pH を 9 から 12 に調節する。ヒドラジーン水和物は液性がアルカリ性であるためその水溶液が上記 pH 域内であれば特に pH 調節する必要はない。前記還元剤は 1 種のみ用いてもよく、併用しても良い。このように調整した溶液を第一溶液、第三溶液とする。

【0007】パラジウム塩は、Pd (NH₃)₂ Cl₂、Pd (NH₃)₂ Br₂、Pd (NH₃)₂ I₂、Pd (NH₃)₂ (NO₃)₂ 等のアンモニウム錯塩を使用する。これらの錯体の一種または数種をアンモニア水と純水に溶解し pH を 9 から 12 に調節し、パラジウムアンモニウム錯体塩アンモニア水溶液とする。このように調整した溶液を第二溶液とする。

【0008】第一溶液を恒温槽に保持して所定の反応温度に設定し、攪拌機等を用いて攪拌しながら第二溶液と第三溶液をローラーポンプ等の液送装置を用いて同時に同量を添加しパラジウムを析出させる。添加開始から数秒で反応が起こり反応溶液は次第に黒変し、窒素ガスによる発泡が生じる。添加が終了してその後反応溶液からガスの放出がなくなり、得られた Pd 粉末が沈降し反応溶液が透明になるまで反応を続ける。

【0009】ここで、第二溶液と第三溶液の添加は両者とも同時に同量を添加し、混合時の添加時間は 10 分以上に設定することを必要とする。添加時間が 10 分未満であると、得られる Pd 粒子がすべて均一に樹枝状に成長せず、粒子の形態が球状、粒状、成長途中の樹枝状の粒子が混在した物となる。添加時間が 10 分以上、好ましくは操業上可能な範囲でできるだけ長時間の添加時間に設定することで粒子の形態の揃ったデンドライト状 Pd が得られる。

【0010】反応のモル比は、第一溶液中のヒドラジンモル量を、第二溶液中の Pd モル量の 2 ～ 20 倍とし、且つ、第三溶液中のヒドラジンモル量を第二溶液中の Pd モル量の 0.5 ～ 10 倍とする。この反応における還元剤の理論反応当量はヒドラジンモル量が Pd のそれに対して 0.5 倍であるが、実際にはヒドラジンは熱分解等により若干量消費されるので、理論当量より過剰にヒ

ドラジンを反応に供す必要がある。第一溶液中のヒドラジンモル量が、第二溶液中のPdモル量の2倍未満であると反応が遅くなりPd粒子が樹枝状に成長することが困難となる。また、20倍を超えると還元剤の利用効率が悪化し経済的に不利となる。第三溶液のヒドラジン溶液の添加は、Pdの析出反応によって消費される第一溶液のヒドラジンの減少を補うためのものである。であるからそのモル量は反応当量以上にすればよく、すなわち第二溶液中のPdモル量の0.5~10倍に設定する。0.5倍未満では樹枝状粒子が得られ難く、10倍を越えると、粒子形態に対しては影響は小さいが還元剤の利用効率が悪く無駄となる。

【0011】pHは、第一溶液、第二溶液、第三溶液ともpHを9~12の範囲に調整する。調整はアンモニア水によって行う。他のアルカリ水溶液例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液を用いると得られる粒子は球形となるため使用できない。pHが9未満であると還元反応の速度が遅くなるため凝集粉となり好ましくない。また12を越えると銀ばく状の粒子の混在が起るため好ましくなく、またアンモニアの揮発が多くなるためpHの調節が困難となる。

【0012】上記添加混合時の溶液温度は特に限定されないが、30から90℃で行なうのが好ましい。低温では還元反応が遅くなり、高温では溶液の取り扱いを手作業で行なう場合作業がしにくくなる。また上記第一溶液、第二溶液、第三溶液の温度を同温にすると溶液の温度管理が容易になる。

【0013】全体の反応溶液（第一溶液+第二溶液+第三溶液）中のパラジウム濃度は特に限定されないが好ましくは0.01~0.2モル/lになるように調節する。濃度が0.01モル/lより低いと操業上収量が低くなるため効率が悪くなり、また0.2モル/lより高くなると粒子同士の凝集が起り始めるためである。

【0014】このようにして得られたパラジウム微粒子*

表 1

実験 番号	溶液 pH			反応モル比(N ₂ H ₄ /Pd)		添加 時間	備 考
	第一	第二	第三	第一/第二	第三/第二		
1	10.1	10.0	10.2	3.0	1.0	10分	実 施 例
2	9.8	10.0	10.0	3.0	1.0	60分	
3	10.8	10.0	9.8	10.0	1.0	60分	
4	11.0	10.0	9.8	20.0	1.0	60分	
5	9.7	10.0	10.2	3.0	2.0	60分	
6	9.8	10.0	10.7	2.0	10.0	60分	

【0018】

【表2】

*は、通常得られるような球状粒子ではなく、粒径が4μm前後の、核粒子から放射状にデンドライト状結晶が形成された粒子形態を有す。この理由は明かでないが、過剰なヒドラジン溶液下に徐々にPd塩が添加されて還元析出が起るために、反応初期に生成したPd粒子上に急激に、更に生成したPd核が特定の面に優先的にデボジットして成長し、結果樹枝状になるものと考えられる。

【0015】

【実施例】

実施例

以下実施例をもって本発明を具体的に説明する。ヒドラジン-水和物の所定量に純水を加えて所定のヒドラジン濃度の第一溶液、第三溶液とした。次に、Pd(NH₃)₂Cl₂塩416gに28重量%のアンモニア水250mlと純水550mlとを加えて溶解し、パラジウム含有量が137g/lのパラジウムアンモニウム錯体アンモニア溶液とした。該パラジウムアンモニウム錯体アンモニア溶液を純水で希釈して、Pd濃度0.1モル/lの第二溶液を調整した。温度70℃に保った上記第一溶液300mlを200rpmで攪拌しながら、温度70℃に保った上記第二溶液150mlと第三溶液150mlを同時に所定の時間をかけてローラーポンプにより添加したところPd微粒子が析出した。続いて15分間攪拌した後に重力沈降法によりPd微粒子を回収し、純水で洗浄後に乾燥してPd微粒子を得た。

【0016】表1に反応条件としてpH値、第一溶液と第二溶液のモル比、第二溶液と第三溶液のモル比(N₂H₄/Pdで表記する)、第二溶液、第三溶液の添加時間を示す。得られたPd微粒子の形態は走査型電子顕微鏡により観察した。粒子形態および粒径の結果を表2に示す。

【0017】

【表1】

表 2

実 験 番 号	粒 子 形 態	粒 径 (μm)	備 考
1	樹枝状	2~4	実 施 例
2	樹枝状	2~4	
3	樹枝状	2~5	
4	樹枝状	2~5	
5	樹枝状	2~4	
6	樹枝状	2~4	

*【0019】表1、表2に示されるように本明細書請求項2の範囲内の反応条件下においてデンドライト状Pd微粒子が得られる事が分かる。

【0020】図1に実験番号2の実験により得られたPd微粒子の概略図を示した。核粒子1を中心にしてデンドライト状結晶2が放射状に結合しているのが判る。

【0021】比較例

本明細書請求項2の範囲外の反応条件において、表3に示す反応条件で実施例と同様の操作をもってPd微粒子の合成を行った。得られたPd微粒子の粒子形態についての結果を表4に示す。

【0022】

*【表3】

表 3

実 験 番 号	溶 液 pH			反 応 モ ル 比 ($\text{N}_2\text{H}_4/\text{Pd}$)		添 加 時 間	備 考
	第一	第二	第三	第一/第二	第三/第二		
7	9.8	10.0	10.0	3.0	1.0	5分	比 較 例
8	8.2	8.5	8.3	3.0	1.0	10分	
9	9.8	10.0	10.1	1.0	1.0	60分	
10	9.5	10.0	7.6	3.0	0	60分	

【0023】

【表4】

表 4

実 験 番 号	粒 子 形 態	備 考
7	粒+樹枝	比 較 例
8	粒 状	
9	粒+樹枝	
10	粒 状	

※したものとなり、本明細書請求項1のPd微粒子を選択的に得ることはできなかった。

【0025】

【発明の効果】以上の結果から、本明細書請求項の範囲内の条件を用いることにより、従来の方法では得る事が困難であった核粒子から放射状にデンドライト状結晶が形成されたことを特徴とするデンドライト状Pd微粒子を容易に製造することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願の製造方法により製造したデンドライト状結晶の概略を示す図である。

【符号の説明】

- 1 核粒子
2 デンドライト状結晶

【0024】粒子形態は粒状、又は粒状と樹枝状が混在※

【図1】

